

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 26 403.5  
**Anmeldetag:** 12. Juni 2003  
**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
67063 Ludwigshafen/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zur destillativen Trennung eines Vinylether  
und Alkohol enthaltenden Gemischs  
**IPC:** C 07 C 41/42

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 25. März 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Ebert

## Patentansprüche

1. Verfahren zur destillativen Trennung eines Vinylether der allgemeinen Formel (I)



und Alkohol der allgemeinen Formel (II)



in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten, enthaltenden Gemischs, bei dem der Alkohol (II) einen um mindestens  $1^\circ\text{C}$  höheren Siedepunkt, gemessen bei oder extrapoliert auf 0,1 MPa abs, als der Vinylether (I) aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass man

- 15
- a) das Gemisch in eine erste Destillationskolonne leitet und als Kopfprodukt ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop und als Sumpfprodukt einen mit dem Alkohol (II) angereicherten Strom entnimmt;
- 20
- b) das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop aus der ersten Destillationskolonne in eine zweite Destillationskolonne, welche bei gegenüber der ersten Destillationskolonne um einen 0,01 bis 3 MPa höheren Druck betrieben wird, leitet und als Sumpfprodukt oder gasförmigen Seitenabzug im Abtriebsteil den Vinylether (I) und als Kopfprodukt ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop
- 25
- entnimmt; und
- 30
- c) das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop aus der zweiten Destillationskolonne in die erste Destillationskolonne zurückführt.

- 35
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die zweite Destillationskolonne um einen um 0,1 bis 2 MPa höheren Druck, gemessen am Kopf der Kolonne, betreibt als die erste Destillationskolonne.

- 40
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die erste Destillationskolonne bei einer Temperatur von  $75$  bis  $225^\circ\text{C}$ , gemessen im Sumpf der Kolonne und einem Druck von 0,01 bis 1 MPa abs, gemessen am Kopf der Kolonne, betreibt.

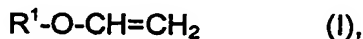
## 2

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die zweite Destillationskolonne bei einer Temperatur von 75 bis 225°C, gemessen im Sumpf der Kolonne, betreibt.
- 5 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in der zweiten Destillationskolonne den Vinylether (I) als gasförmigen Seitenabzug im Abtriebsteil im Bereich der unteren 25% der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen entnimmt.
- 10 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man den aus der zweiten Destillationskolonne als Sumpfprodukt oder gasförmigen Seitenabzug im Abtriebsteil entnommenen Vinylether (I) in eine Reindestillationskolonne leitet und daraus den aufgereinigten Vinylether (I) als Kopfprodukt gewinnt.
- 15 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Gemisch einsetzt, bei dem die Reste  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander einen  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylrest bedeuten.
- 20 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Gemisch einsetzt, bei dem die Reste  $R^1$  und  $R^2$  identisch sind.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Gemisch aus der Vinylether-Synthese durch Umsetzung des Alkohols (II) mit Ethin in Gegenwart einer basischen Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung stammt, man aus dem mit dem Alkohol (II) angereicherten Sumpfprodukt aus der ersten Destillationskolonne Leichtsieder und Schwersieder destillativ abtrennt und man den aufgereinigten Alkohol (II) wieder zur Vinylether-Synthese zurückführt.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die destillative Abtrennung der Leichtsieder und Schwersieder aus dem mit dem Alkohol (II) angereicherten Sumpfprodukt aus der ersten Destillationskolonne in einer Trennwandkolonne oder einer Anordnung von thermisch und/oder stofflich gekoppelten Destillationskolonnen durchführt.
- 35

# Verfahren zur destillativen Trennung eines Vinylether und Alkohol enthaltenden Gemischs

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur destillativen Trennung eines Vinylether der allgemeinen Formel (I)



und Alkohol der allgemeinen Formel (II)



in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten, enthaltenden Gemischs, bei dem der Alkohol (II) einen um mindestens  $1^\circ\text{C}$  höheren Siedepunkt, gemessen bei oder extrapoliert auf 0,1 MPa abs, als der Vinylether (I) aufweist.

Vinylether stellen eine wichtige Verbindungsklasse mit breitem Einsatzgebiet dar. So finden sie unter anderem Verwendung als Monomerbausteine in Polymeren und Copolymeren, in Beschichtungen, Klebstoffen, Druckfarben sowie in strahlungshärtenden Lacken. Weitere Anwendungsgebiete sind die Herstellung von Zwischenprodukten, Geruchs- und Geschmacksstoffen sowie pharmazeutischen Produkten.

Die technische Herstellung von Vinylethern erfolgt in der Regel durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit Ethin in Gegenwart basischer Katalysatoren (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> edition, 2000 Electronic Release, Chapter "VINYL ETHERS - Production" und W. Reppe et al., Justus Liebigs Ann. Chem., 601 (1956), Seiten 135 bis 138). Das dabei gebildete Reaktionsgemisch enthält neben dem Katalysator und möglichen Nebenprodukten hauptsächlich den gebildeten Vinylether und den nicht-umgesetzten Alkohol. Die beiden letztgenannten Komponenten sind bis auf die  $\text{C}_1$ -Derivate Methylvinylether/Methanol aufgrund Azeotropbildung nicht durch einfache Destillation in Fraktionen der gewünschten Reinheit trennbar. Dieses Problem wurde bisher durch den Einsatz extraktiver und extrativdestillativer Verfahren gelöst, bei denen man eine oder mehrere Fremdsubstanzen als Hilfsmittel zufügt und diese nach Auftrennung in eine Vinylether- und eine Alkohol-enthaltende Fraktion wieder abtrennt.

5 So beschreibt EP-A 0 415 334 die ein- oder mehrstufige Extraktion eines Vinylether und Alkohol enthaltenden Gemischs mit einer wässrigen Lösung einer Base, bei der eine Vinylether-Phase und eine wässrige alkoholische Phase erhalten und der Alkohol anschließend aus der wässrigen alkoholischen Phase destillativ gewonnen wird.

10 US 2,779,720 beschreibt ein Verfahren zur Trennung eines Gemischs, welches einen aliphatischen Vinylether und einen aliphatischen Alkohol enthält, bei dem dieses Gemisch zusammen mit Wasser und einem Glykol oder Glykoether destilliert wird. Als Kopfprodukt bildet sich dabei ein azeotropes Gemisch aus dem Vinylether und Wasser, aus dem in einer weiteren Destillation der Vinylether gewonnen werden kann. Als Sumpfprodukt verbleibt ein den Alkohol und Glykol oder Glykoether enthaltendes Gemisch, aus dem durch eine nachgeschaltete Destillation der Alkohol gewonnen werden kann.

15 DE-A 1 000 804 offenbart ein Verfahren zur Aufarbeitung eines Gemischs, welches einen Monovinylether eines mehrwertigen Alkohols und einen mehrwertigen Alkohol enthält, bei dem dieses Gemisch im alkalischen Medium zusammen mit Wasser destilliert oder einer Wasserdampfdestillation unterworfen wird. Dabei wird als Kopfprodukt eine azeotrope Mischung des Vinylethers mit Wasser erhalten, wobei als Rückstand im Sumpf der Alkohol zurückbleibt. Die bei der Destillation angefallene Kopffraktion kann gegebenenfalls mit einem nicht wasserlöslichen Lösungsmittel extrahiert werden, wobei der Vinylether in die organische Phase übergeht und aus dieser destillativ enthalten werden kann.

20 25 SU 1 616 888 beschreibt die Trennung eines Butanol und Butyl-vinylether enthaltenden Gemischs durch Extraktivdestillation mit Wasser. Aus der als Kopfprodukt gebildeten azeotropen Mischung, welche den Butyl-vinylether und Wasser enthält, wird in einer nachfolgenden Destillation der Butyl-vinylether gewonnen. Das Butanol enthaltende Sumpfprodukt der ersten Destillation wird in einer weiteren Destillation aufbereitet und Butanol gewonnen.

30 35 US 3,878,058 offenbart ein Verfahren zur Gewinnung von Alkylvinylethern aus einem den Alkylvinylether und einen aliphatischen Alkohol enthaltenden Gemisch, bei dem dieses Gemisch zusammen mit einem Glykol-monoether destilliert wird. Dabei wird als Kopfprodukt der Alkylvinylether abgetrennt und als Sumpfprodukt ein Alkohol und Glykol-monoether enthaltendes Gemisch erhalten. Dieses wird in einer nachgeschalteten Destillation in den Alkohol und den Glykol-monoether getrennt und letzterer zur ersten Destillationsstufe zurückgeführt.

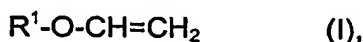
40

## 3

Nachteilig an allen oben genannten Verfahren ist der Zusatz einer oder mehrerer Fremdsubstanzen als Hilfsmittel. Dadurch werden dem System neue Verbindungen hinzugefügt, welche anschließend wieder abgetrennt werden müssen. Damit verbunden ist zum Einen ein entsprechender apparativer und verfahrenstechnischer Aufwand und zum Anderen die Gefahr der Verunreinigung des Vinylethers und/oder des Alkohols durch restliche Mengen dieser Fremdsubstanzen. Des Weiteren verringern die Fremdsubstanzen aufgrund ihres Eigenvolumens die Kapazität der Destillationsvorrichtungen beziehungsweise bedingen den Einsatz größerer Destillationsvorrichtungen.

Demgemäss bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Trennung eines Vinylether und Alkohol enthaltenden Gemischs zu finden, welches die oben genannten Nachteile nicht besitzt und insbesondere mit geringem apparativen und verfahrenstechnischen Aufwand, mit hoher Anlagen-Kapazität und ohne die Gefahr einer Verunreinigung des Vinylethers und/oder des Alkohols durch die Zugabe von Fremdsubstanzen als Hilfsmittel zu aufgereinigtem Vinylether und Alkohol führt.

Demgemäss wurde ein Verfahren zur destillativen Trennung eines Vinylether der allgemeinen Formel (I)



und Alkohol der allgemeinen Formel (II)



in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten, enthaltenden Gemischs, bei dem der Alkohol (II) einen um mindestens  $1^\circ\text{C}$  höheren Siedepunkt, gemessen bei oder extrapoliert auf 0,1 MPa abs, als der Vinylether (I) aufweist, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- a) das Gemisch in eine erste Destillationskolonne leitet und als Kopfprodukt ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop und als Sumpfprodukt einen mit dem Alkohol (II) angereicherten Strom entnimmt;
- b) das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop aus der ersten Destillationskolonne in eine zweite Destillationskolonne, welche bei gegenüber der ersten Destillationskolonne um einen 0,01 bis 3 MPa höheren Druck betrieben wird, leitet und als Sumpfprodukt oder gasförmigen Seitenabzug im

Abtriebsteil den Vinylether (I) und als Kopfprodukt ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop entnimmt; und

- c) das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop aus der zweiten Destillationskolonne in die erste Destillationskolonne zurückführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst somit zwei Destillationskolonnen. In der ersten Destillationskolonne wird das einzusetzende Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Gemisch in ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop als Kopfprodukt und einen mit dem Alkohol (II) angereicherten Strom als Sumpfprodukt getrennt.

Im Allgemeinen betreibt man die erste Destillationskolonne bei einer Temperatur von 75 bis 225°C und bevorzugt von 100 bis 175°C, gemessen im Sumpf der Kolonne, wobei die zu wählende Temperatur hauptsächlich abhängig ist vom zu trennenden Vinylether (I) und Alkohol (II) und dem gewählten Druck in der Destillationskolonne. Im Allgemeinen betreibt man die erste Destillationskolonne bei einem Druck von 0,01 bis 1 MPa abs und bevorzugt von 0,05 bis 0,5 MPa abs, gemessen am Kopf der Kolonne, wobei der zu wählende Druck hauptsächlich abhängig ist vom zu trennenden Vinylether (I) und Alkohol (II) und der gewählten Temperatur in der Destillationskolonne. Die jeweils für ein konkretes System zu wählende Temperatur und der zu wählende Druck kann vom Fachmann durch einfache Berechnung oder einfache Routineversuche ermittelt werden. Dabei existiert für jedes konkrete System ein Zusammenhang zwischen Temperatur und Druck, so dass der anzuwendende Parameterbereich in der Regel durch technische (beispielsweise Auslegung der Destillationskolonne), wirtschaftliche (beispielsweise Investitionskosten und/oder Energiekosten) und chemische (beispielsweise keine oder nur unwesentliche Zersetzung der Produkte) Randbedingungen festgelegt wird.

Im Allgemeinen weist die erste Destillationskolonne eine Anzahl theoretischer Trennstufen von 5 bis 75 auf, wobei die für ein konkretes System einzusetzende Anzahl der theoretischen Böden hauptsächlich abhängig ist vom zu trennenden Vinylether (I) und Alkohol (II) sowie von der erwarteten Trennleistung. Die jeweils für ein konkretes System zu wählende Anzahl der theoretischen Trennstufen kann vom Fachmann durch einfache Berechnung oder einfache Routineversuche ermittelt werden.

Als erste Destillationskolonne kann prinzipiell jede Destillationskolonne eingesetzt werden, welche die technischen Randbedingungen, insbesondere die gewünschte Trennleistung, die erforderliche Temperaturbeständigkeit, die erforderliche

Druckbeständigkeit und die geforderte Materialbeständigkeit erfüllt. In der Regel handelt es sich um Kolonnen mit einem Metallmantel und trennwirksame sowie nicht-trennwirksame Einbauten. Als trennwirksame Einbauten kommen beispielsweise Böden oder Packungen in Betracht.

5

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist im Allgemeinen vorteilhaft, die erste Destillationskolonne so auszulegen und zu betreiben, dass  $\geq 50\%$ , bevorzugt  $\geq 75\%$  und besonders bevorzugt  $\geq 90\%$  der mit dem Gemisch zugeführten Menge an Alkohol (II) über das Sumpfprodukt entnommen werden.

10

Die Konzentration des Alkohols (II) in dem als Sumpfprodukt zu entnehmenden Stroms beträgt im Allgemeinen  $\geq 90$  Gew.-% und bevorzugt  $\geq 95$  Gew.-%.

15

In der zweiten Destillationskolonne wird das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop aus der ersten Destillationskolonne in ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop als Kopfprodukt und dem Vinylether (I) als Sumpfprodukt oder als gasförmigen Seitenabzug im Abtriebsteil getrennt.

20

Im Allgemeinen betreibt man die zweite Destillationskolonne bei einer Temperatur von 75 bis 225°C und bevorzugt von 100 bis 175°C, gemessen im Sumpf der Kolonne, wobei die zu wählende Temperatur hauptsächlich abhängig ist vom zu trennenden Vinylether (I) und Alkohol (II) und dem gewählten Druck in der Destillationskolonne. Um eine entsprechende Trennung in ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop und einem Vinylether (I) Strom zu erreichen, betreibt man die zweite

25

Destillationskolonne gegenüber der ersten Destillationskolonne bei einem um 0,01 bis 3 MPa höheren Druck. Bevorzugt betreibt man die zweite Destillationskolonne gegenüber der ersten Destillationskolonne bei einem um 0,1 bis 2 MPa höheren Druck. Ein wesentlicher Parameter bei der Festlegung des anzuwendenden Drucks ist hierbei die gewünschte Trennleistung. Dabei ist die Trennleistung in der zweiten

30

Destillationskolonne in der Regel umso höher, je größer die Druckdifferenz zur ersten Destillationskolonne ist. Mit steigender Druckdifferenz zur ersten Destillationskolonne steigt auch der Anteil an Vinylether (I), welcher als Sumpfprodukt oder als gasförmiger Seitenabzug im Abtriebsteil entnommen werden kann. Das verbleibende Azeotrop ist somit bei hohem Druck ärmer an Vinylether (I), was letztendlich den Mengenstrom und die Belastung der ersten Destillationskolonne verringert. Demgegenüber ist zu beachten, dass mit steigender Druckdifferenz mehr Verdichtungsenergie benötigt wird, die zweite Destillationskolonne entsprechend für den entsprechenden Druck ausgelegt sein sollte und für ein konkretes, zu trennendes Gemisch auch die

35

Destillationstemperatur steigt, was zu einer höheren thermischen Belastung der zu trennenden Produkte führt. Die jeweils für ein konkretes System zu wählende

40

Temperatur und der zu wählende Druck kann vom Fachmann durch einfache Berechnung oder einfache Routineversuche ermittelt werden. Dabei existiert für jedes konkrete System ein Zusammenhang zwischen Temperatur und Druck, so dass der anzuwendende Parameterbereich in der Regel durch technische (beispielsweise Auslegung der Destillationskolonne, Trennleistung, Mengenströme), wirtschaftliche (beispielsweise Investitionskosten und/oder Energiekosten) und chemische (beispielsweise keine oder nur unwesentliche Zersetzung der Produkte) Randbedingungen festgelegt wird.

- 10 Im Allgemeinen weist die zweite Destillationskolonne eine Anzahl theoretischer Trennstufen von 5 bis 75 auf, wobei die für ein konkretes System einzusetzende Anzahl der theoretischen Trennstufen hauptsächlich abhängig ist vom zu trennenden Vinylether (I) und Alkohol (II) sowie von der erwarteten Trennleistung. Die jeweils für ein konkretes System zu wählende Anzahl der theoretischen Trennstufen kann vom Fachmann durch einfache Berechnung oder einfache Routineversuche ermittelt werden.

- 20 Als zweite Destillationskolonne kann prinzipiell jede Destillationskolonne eingesetzt werden, welche die technischen Randbedingungen, insbesondere die gewünschte Trennleistung, die erforderliche Temperaturbeständigkeit, die erforderliche Druckbeständigkeit und die geforderte Materialbeständigkeit erfüllt. In der Regel handelt es sich um Kolonnen mit einem Metallmantel und trennwirksame sowie nicht-trennwirksame Einbauten. Als trennwirksame Einbauten kommen beispielsweise Böden oder Packungen in Betracht.

- 25 Bei der zweiten Destillationskolonne erfolgt die Entnahme des Vinylethers (I) flüssig als Sumpfpfprodukt oder gasförmig als Seitenabzug im Abtriebsteil. Im letztgenannten Fall erfolgt die Entnahme des Vinylethers (I) bevorzugt im Bereich der unteren 25% und besonders bevorzugt im Bereich der unteren 10% der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen. So bedeutet beispielsweise die Formulierung im Bereich der unteren 25% der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen bei einer Destillationskolonne mit insgesamt 75 theoretischen Trennstufen, dass der gasförmige Seitenabzug im Bereich des ersten bis 19. theoretischen Trennstufe entnommen wird. Der Vorteil des gasförmigen Seitenabzugs liegt in der Verbesserung der Farbzahl des rein zu gewinnenden Vinylethers (I), da unerwünschte Schwertsieder aus dem Produkt ferngehalten werden können.

- 40 Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist im Allgemeinen vorteilhaft, die zweite Destillationskolonne so auszulegen und zu betreiben, dass  $\geq 20\%$ , bevorzugt  $\geq 50\%$ , besonders bevorzugt  $\geq 75\%$  und ganz besonders bevorzugt  $\geq 90\%$  der mit dem

## 7

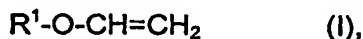
Gemisch zugeführten Menge an Vinylether (I) über das Sumpfprodukt entnommen werden. Werte < 20% führen im Allgemeinen zu riesigen und somit unwirtschaftlichen Rückführungsströmen. Die Konzentration des Vinylethers (I) in dem als Sumpfprodukt zu entnehmenden Stroms beträgt im Allgemeinen  $\geq 97,5$  Gew.-% und bevorzugt  $\geq 99,5$  Gew.-%.

Abbildung 1 zeigt ein vereinfachtes Blockdiagramm des erfindungsgemäßen Verfahrens. Der zu trennende Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Strom (a) wird über Leitung (1) der ersten Destillationskolonne A zugeführt. Als Sumpfprodukt wird über Leitung (2) ein mit Alkohol (II) angereicherter Strom (b) entnommen. Das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop, welches als Kopfprodukt entnommen wird, wird über Leitung (3) der zweiten Destillationskolonne B zugeführt. Aus dieser wird als Sumpfprodukt oder als gasförmiger Seitenabzug im Abtriebsteil der Vinylether (I) (c) über Leitung (4) entnommen. Das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop, welches als Kopfprodukt entnommen wird, wird über Leitung (5) zur ersten Destillationskolonne A zurückgeführt.

Da der als Sumpfprodukt oder als gasförmiger Seitenabzug im Abtriebsteil der zweiten Destillationskolonne entnommene Vinylether (I) in der Regel noch mit geringfügigen Nebenkomponenten wie beispielsweise Acetalen verunreinigt ist, leitet man diesen bevorzugt in eine Reindestillationskolonne und gewinnt den aufgereinigten Vinylether (I) als Kopfprodukt. Die Auslegung der Reindestillationskolonne und die Ermittlung der Destillationsparameter kann vom Fachmann durch einfache Berechnung oder einfache Routineversuche ermittelt werden.

Abbildung 2 zeigt ein vereinfachtes Blockdiagramm dieses bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrens. Der als Sumpfprodukt oder als gasförmiger Seitenabzug im Abtriebsteil der zweiten Destillationskolonne entnommene Vinylether (I) enthaltende Strom wird über Leitung (4) der Reindestillationskolonne C zugeführt. Als Sumpfprodukt wird über Leitung (7) ein Strom mit den höhersiedenden Nebenkomponenten (e) entnommen. Der aufgereinigte Vinylether (I) (d) wird als Kopfprodukt über Leitung (6) entnommen.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Gemisch enthält einen Vinylether (I) der allgemeinen Formel (I)



und einen Alkohol der allgemeinen Formel (II)



in der die Reste  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 2 bis 10

- 5 Kohlenstoffatomen bedeuten, enthält, und bei dem der Alkohol (II) einen um mindestens 1°C höheren Siedepunkt, gemessen bei oder extrapoliert auf 0,1 MPa abs, als der Vinylether (II) aufweist.

- 10 Bevorzugt weist der Alkohol (II) einen um mindestens 2°C und besonders bevorzugt einen um mindestens 5°C höheren Siedepunkt, gemessen bei oder extrapoliert auf 0,1 MPa abs, als der Vinylether (II) auf.

Als bevorzugte gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder cycloaliphatische Reste  $R^1$  und  $R^2$  mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen seien

- 15
- $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl-Reste, wie beispielsweise Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl (sek. Propyl), 1-Butyl, 2-Butyl (sek. Butyl), 2-Methyl-1-propyl (iso-Butyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 3-Methyl-2-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 1-Hexyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 2-Ethyl-1-hexyl, 1-Nonyl, 1-Decyl;
- 20
- $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Alkenyl-Reste, wie beispielsweise Ethenyl (Vinyl), 1-Prop-1-enyl, 2-Prop-1-enyl, 3-Prop-1-enyl, 1-But-1-enyl, 2-But-1-enyl, 3-But-1-enyl, 4-But-1-enyl, 1-But-2-enyl, 2-But-2-enyl, 3-But-2-enyl, 4-But-2-enyl;
- 25
- $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl-Reste, wie beispielsweise Cyclopentyl, 2-Methyl-cyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methyl-cyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl;
- 30
- $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkenyl-Reste, wie beispielsweise 1-Cyclopent-1-enyl, 3-Cyclopent-1-enyl, 4-Cyclopent-1-enyl, 1-Cyclohex-1-enyl, 3-Cyclohex-1-enyl, 4-Cyclohex-1-enyl;

genannt.

- 35 Besonders bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Gemisch ein, bei dem die Reste  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander einen  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylrest, insbesondere Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl (sek. Propyl), 1-Butyl, 2-Butyl (sek. Butyl), 2-Methyl-1-propyl (iso-Butyl) und 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl) bedeuten.

40

Ganz besonders bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Gemisch ein, bei dem die Reste  $R^1$  und  $R^2$  identisch sind. Ganz besonders bevorzugt ist somit der Einsatz folgender Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltender Gemische:

5

- Ethylvinylether und Ethanol;
- 1-Propylvinylether und 1-Propanol;
- 2-Propylvinylether und 2-Propanol;
- 1-Butylvinylether und 1-Butanol;
- 10 • 2-Butylvinylether und 2-Butanol;
- Isobutylvinylether und Isobutanol;
- tert.-Butylvinylether und tert.-Butanol.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens stammt das eingesetzte Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Gemisch aus der Vinylether-Synthese durch Umsetzung des Alkohols (II) mit Ethin in Gegenwart einer basischen Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung, trennt man aus dem mit dem Alkohol (II) angereicherten Sumpfprodukt aus der ersten Destillationskolonne Leichtsieder und Schwersieder destillativ ab und führt den aufgereinigten Alkohol (II) wieder zur  
20 Vinylether-Synthese zurück. Die Syntheseverfahren zur Herstellung von Vinylethern durch Umsetzung des Alkohols (II) mit Ethin in Gegenwart einer basischen Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung sind allgemein bekannt und beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> edition, 2000 Electronic Release, Chapter "VINYLETHERS - Production" oder W. Reppe et al., Justus Liebigs Ann. Chem., 601  
25 (1956), Seiten 135 bis 138 und den darin zitierten Dokumenten beschrieben.

Die destillative Abtrennung der Leichtsieder und Schwersieder aus dem mit dem Alkohol (II) angereicherten Sumpfprodukt aus der ersten Destillationskolonne erfolgt beim zuvor genannten bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren in einer  
30 Trennwandkolonne oder einer Anordnung von konventionellen oder von thermisch und/oder stofflich gekoppelten Destillationskolonnen. Besonders bevorzugt erfolgt die genannte destillative Abtrennung in einer Trennwandkolonne oder einer Anordnung von thermisch und/oder stofflich gekoppelten Destillationskolonnen.

35 Abbildung 3 zeigt ein vereinfachtes Blockdiagramm dieses bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrens. Der als Sumpfprodukt der ersten Destillationskolonne entnommene Alkohol (II) enthaltende Strom wird über Leitung (2) zur Trennwandkolonne D beziehungsweise einer Anordnung von konventionellen oder thermisch und/oder stofflich gekoppelten Destillationskolonnen geführt. Dort erfolgt die  
40 Trennung in Leichtsieder (f), welche über Leitung (9) als Kopfprodukt und in

Schwersieder (g), welche über Leitung (8) als Sumpfprodukt entnommen werden. Der aufgereinigte Alkohol (II) wird aus der Trennwandkolonne D beziehungsweise der Anordnung von konventionellen oder thermisch und/oder stofflich gekoppelten Destillationskolonnen als Seitenabzug entnommen und über Leitung (10) zur Synthesstufe S zurückgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Gemisch ein, welches aus der Vinylether-Synthese durch Umsetzung des Alkohols (II) mit Ethin in Gegenwart einer basischen Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung stammt und bei dem die Rest  $R^1$  und  $R^2$  identisch sind und für einen  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylrest stehen. Dieses Gemisch wird analog der Beschreibung zum vereinfachten Blockdiagramm der Abbildung 1 in einen Alkohol (II) enthaltenden Strom und einen Vinylether (I) enthaltenden Strom getrennt. Falls aufgrund der erzielten und gewünschten Reinheit der den Alkohol (II) enthaltende Strom weiter aufzufeuern ist, wird dieser bevorzugt analog der Beschreibung zum vereinfachten Blockdiagramm der Abbildung 3 durch eine nachfolgende Destillation in einer Trennwandkolonne oder einer Anordnung von thermisch und/oder stofflich gekoppelten Destillationskolonnen aufgereinigt. Der erhaltene Alkohol (II) enthaltende Strom wird anschließend zur Synthesstufe zurückgeführt. Der Vinylether (I) enthaltende Strom wird analog der Beschreibung zum vereinfachten Blockdiagramm der Abbildung 2 durch eine nachfolgende Destillation aufgereinigt und der aufgereinigte Vinylether (I) als Kopfprodukt gewonnen.

Bei der genannten bevorzugten Ausführungsform umfasst die erste Destillationskolonne im Allgemeinen 5 bis 75 theoretische Trennstufen und wird bei einem Druck von 0,01 bis 1 MPa abs, gemessen am Kopf der Kolonne, und einer Temperatur von 75 bis 225°C, gemessen im Sumpf der Kolonne, betrieben. Die zweite Destillationskolonne umfasst im Allgemeinen 5 bis 75 theoretische Trennstufen und wird bei einem um 0,1 bis 2 MPa höheren Druck als die erste Destillationskolonne und einer Temperatur von 75 bis 225°C, gemessen im Sumpf der Kolonne, betrieben. Wird der Vinylether (I) aus der zweiten Destillationskolonne als gasförmiger Seitenabzug im Abtriebsteil entnommen, so befindet sich dieser Seitenabzug im Allgemeinen im Bereich des ersten bis zehnten und bevorzugt im Bereich des ersten bis zweiten theoretischen Bodens.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Trennung eines Vinylether und Alkohol enthaltenden Gemischs, welches insbesondere mit geringem apparativen und verfahrenstechnischen Aufwand, mit hoher Anlagen-Kapazität und ohne die Gefahr einer Verunreinigung des Vinylethers und/oder des Alkohols durch die Zugabe von Fremdstoffen als Hilfsmittel zu aufgereinigtem Vinylether und Alkohol führt.

Abbildung 1: Vereinfachtes Blockdiagramm des erfindungsgemäßen Verfahrens

5

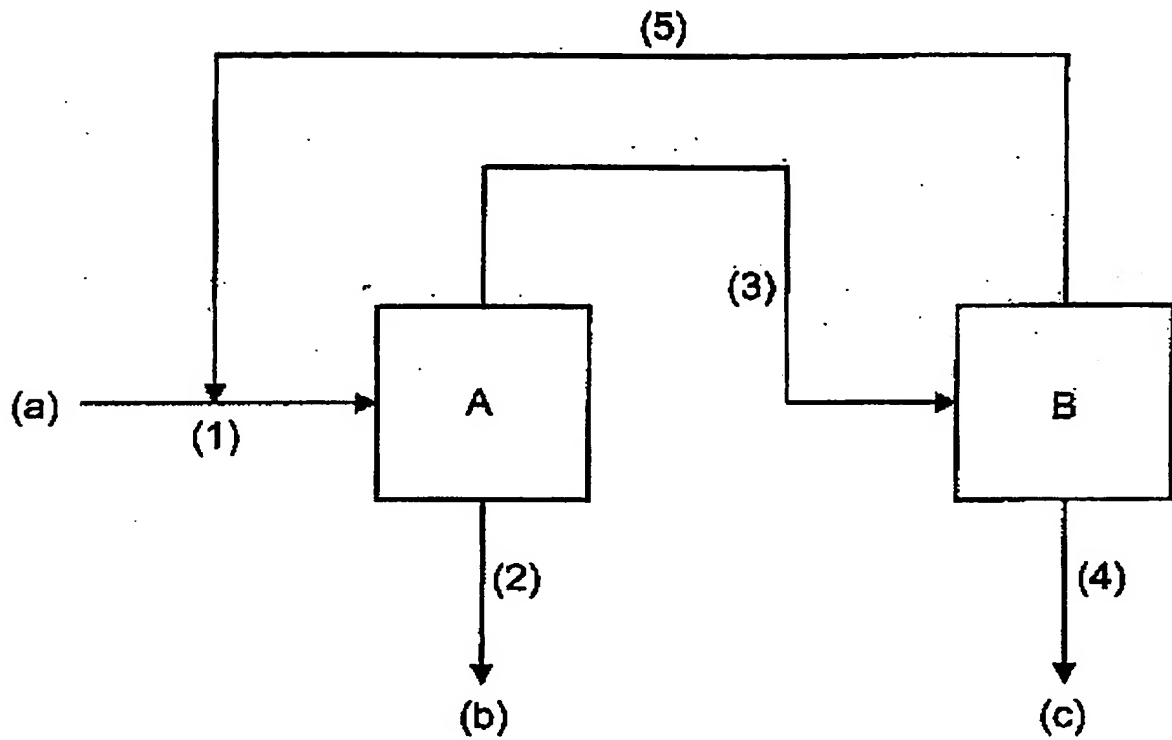
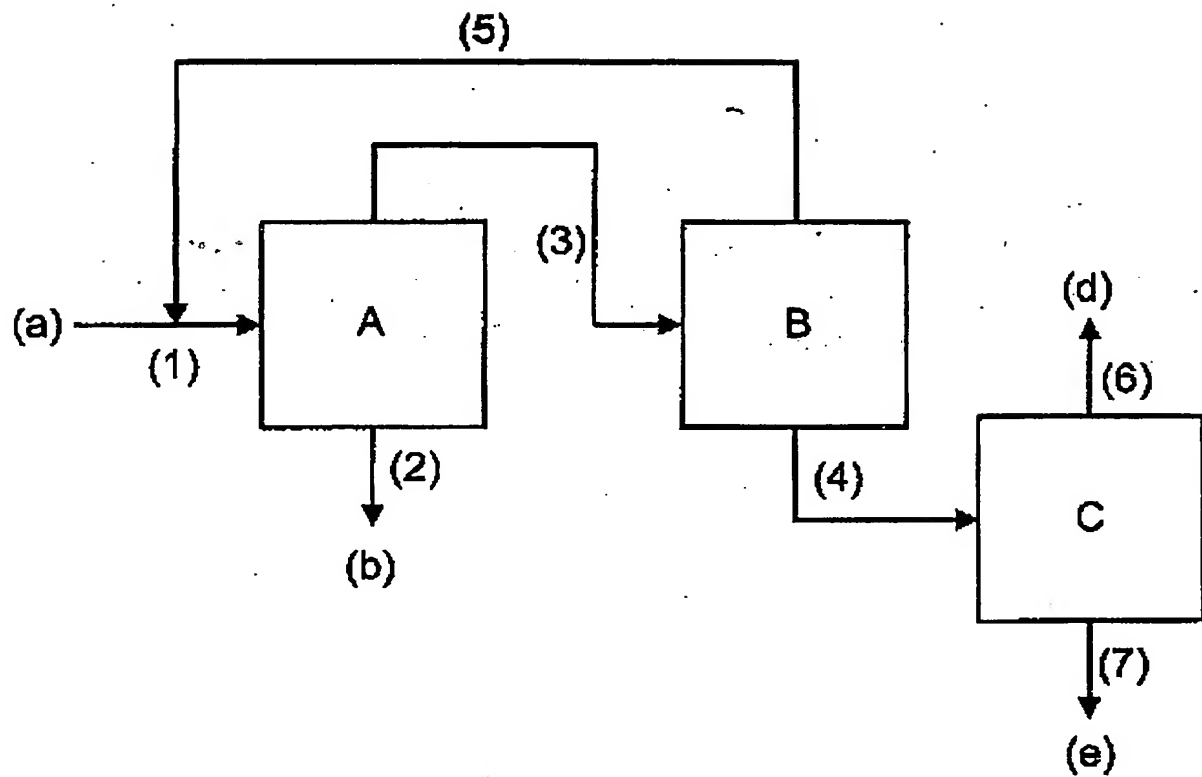


Abbildung 2: Vereinfachtes Blockdiagramm eines bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrens

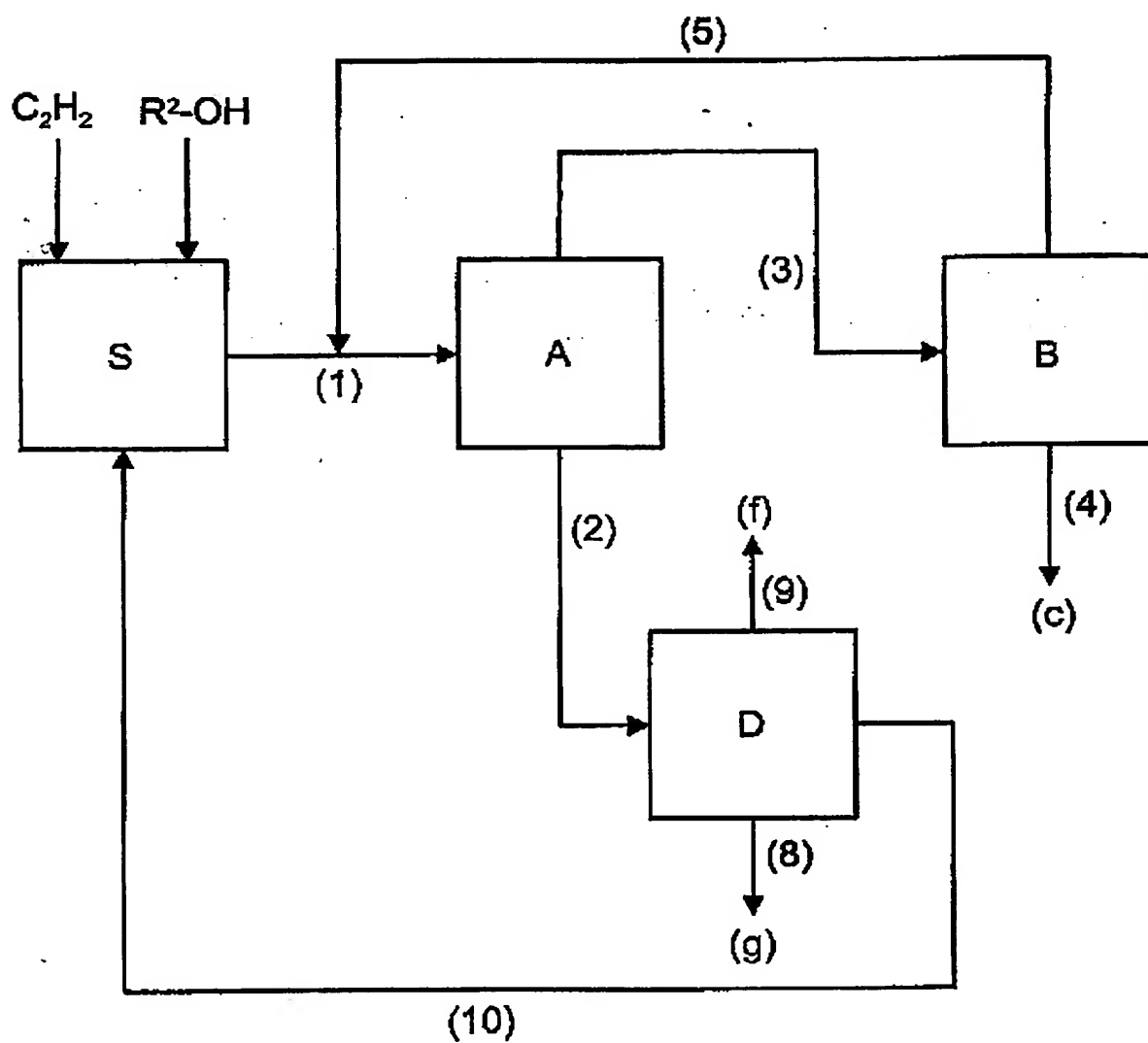
5



10

Abbildung 3: Vereinfachtes Blockdiagramm eines bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrens

5

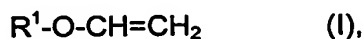


# Verfahren zur destillativen Trennung eines Vinylether und Alkohol enthaltenden Gemischs

## Zusammenfassung

5

Verfahren zur destillativen Trennung eines Vinylether der allgemeinen Formel (I)

10 

und Alkohol der allgemeinen Formel (II)



15

in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten, enthaltenden Gemischs, bei dem der Alkohol (II) einen um mindestens  $1^\circ\text{C}$  höheren Siedepunkt, gemessen bei oder extrapoliert auf 0,1 MPa abs, als der Vinylether (I) aufweist, bei dem man

20

a) das Gemisch in eine erste Destillationskolonne leitet und als Kopfprodukt ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop und als Sumpfprodukt einen mit dem Alkohol (II) angereicherten Strom entnimmt;

25

b) das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop aus der ersten Destillationskolonne in eine zweite Destillationskolonne, welche bei gegenüber der ersten Destillationskolonne um einen 0,01 bis 3 MPa höheren Druck betrieben wird, leitet und als Sumpfprodukt oder gasförmigen Seitenabzug im Abtriebsteil den Vinylether (I) und als Kopfprodukt ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop entnimmt; und

c) das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop aus der zweiten Destillationskolonne in die erste Destillationskolonne zurückführt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**